

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286005

(43)Date of publication of application : 07.10.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

C22C 38/00

C22C 38/50

(21)Application number : 2002-090208

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD  
SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

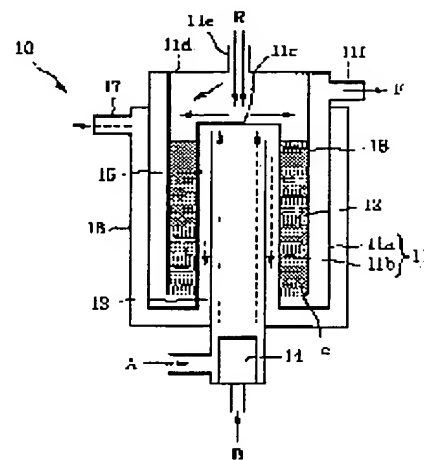
(72)Inventor : OKU MANABU  
HORI YOSHIKI  
NAGOSHI TOSHIRO  
KADOWAKI MASATAKA  
AKIYAMA YUKINORI

## (54) FUEL REFORMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel reformer capable being stably operated through a long period.

SOLUTION: The fuel reformer 10 is an apparatus for feeding raw fuel material R to the inside of a reforming tube 11 in which a reforming catalyst (c) is packed and discharging a reformed gas F and at least a part of the apparatus with which the raw fuel material R and the reformed gas F are brought into contact is made from austenitic stainless steel and at least a part of the apparatus with which a combustion gas and a waste combustion gas W are brought into contact is made from ferritic stainless steel. As the austenitic stainless steel, a steel kind containing 0.02-0.10 mass% C, 1.5-2.5 mass% Si,  $\leq 2.0$  mass% Mn,  $\leq 0.04$  mass% P,  $\leq 0.02$  mass% S, 7-12 mass% Ni, 15-25 mass% Cr, 0.001-0.1 mass% sum of one or more kinds of Y and REM (rare earth metals) and 0.02-0.20 mass% N is used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-286005

(P2003-286005A)

(43) 公開日 平成15年10月7日(2003.10.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 G 1 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
38/50		38/50	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-90208(P2002-90208)

(22) 出願日 平成14年3月28日(2002.3.28)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 奥 学

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製

鋼株式会社ステンレス事業本部内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

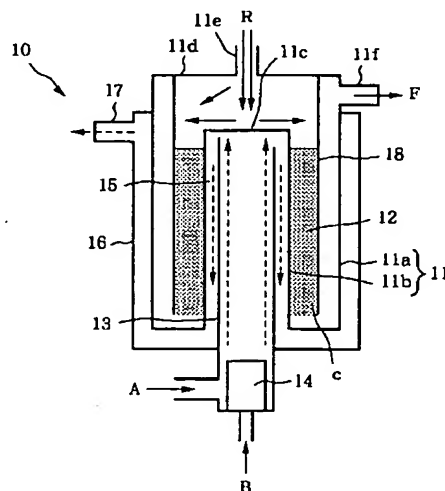
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料改質器

(57) 【要約】

【目的】 長期間にわたって安定稼動できる燃料改質器を提供する。

【構成】 燃料改質器10は、改質触媒cが充填された改質管11の内部に原燃料Rを送り込み、改質ガスFを取り出す装置であり、原燃料R、改質ガスFが接する部位の少なくとも一部をオーステナイト系ステンレス鋼製、燃焼ガス、燃焼排ガスWが接する部位の少なくとも一部をフェライト系ステンレス鋼で作製している。オーステナイト系ステンレス鋼には、C:0.02~0.10質量%、Si:1.5~2.5質量%、Mn:2.0質量%以下、P:0.04質量%以下、S:0.02質量%以下、Ni:7~12質量%、Cr:15~25質量%、Y及びREM(希土類金属)の1種又は2種以上:合計で0.001~0.1質量%、N:0.02~0.20質量%を含む鋼種が使用される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器であって、改質器を構成する材料のうち、原燃料ガス又は改質ガスが接触する少なくとも一部がC：0.02～0.10質量％、Si：1.5～2.5質量％、Mn：2.0質量％以下、P：0.04質量％以下、S：0.02質量％以下、Ni：7～12質量％、Cr：15～25質量％、Y及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量％、N：0.02～0.20質量％、残部が実質的にFeの組成をもつオーステナイト系ステンレス鋼で作製されていることを特徴とする燃料改質器。

【請求項2】 請求項1記載のオーステナイト系ステンレス鋼が更にNb：0.05～0.5質量％、Ti：0.05～0.5質量％、Mo：0.1～4.0質量％、Cu：0.1～4.0質量％、Al：0.01～2.5質量％、Ca：0.001～0.1質量％の1種又は2種以上を含む燃料改質器。

【請求項3】 炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器であって、改質器を構成する材料のうち燃焼ガスと接触する少なくとも一部がC：0.02質量％以下、Si：2.5質量％以下、Mn：2.0質量％以下、P：0.04質量％以下、S：0.02質量％以下、Ni：0.6質量％以下、Cr：15～25質量％、N：0.02質量％以下、Al：2.5～4.0質量％を含み、残部が実質的にFeの組成をもつフェライト系ステンレス鋼で作製されていることを特徴とする燃料改質器。

【請求項4】 請求項3記載のフェライト系ステンレス鋼が更にY及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量％、Nb：0.05～0.5質量％、Ti：0.05～0.5質量％、Mo：0.1～4.0質量％、Cu：0.1～4.0質量％の1種又は2種以上を含む燃料改質器。

【請求項5】 炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器であって、改質器を構成する材料のうち、原燃料ガス又は改質ガスが接触する少なくとも一部が請求項1又は2記載のオーステナイト系ステンレス鋼製、燃焼ガスに接触する少なくとも一部が請求項3又は4記載のフェライト系ステンレス鋼製である燃料改質器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素系ガスを水素リッチなガスに改質する燃料改質器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 メタン等の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチなガスに改質する（吸熱反応）場合、改質触媒層の出口温度がおよそ700℃で改質器が運転され、改質器の加熱部近傍にある改質器構成材料の表面が

1000℃以上の高温に達することがある。また、スチームを混入した炭化水素系燃料が導入される燃料改質器では、水素：約75％、一酸化炭素：十数％、二酸化炭素：十数％程度を含むガスに改質される。そのため、燃料改質器の構成材料は、スチーム、水素、一酸化炭素、二酸化炭素等を含む高温雰囲気中に耐えることが要求される。

【0003】 鉄鋼材料を燃料改質器の構成材料に使用するとき、スチーム、水素、一酸化炭素、二酸化炭素等を含む高温雰囲気においても優れた耐酸化性が要求される。Crを含む鉄鋼材料ではCr酸化物主体の緻密な酸化皮膜が表面に形成され、酸化皮膜によって母材が保護される。更に、Cr、Niを複合添加すると耐熱性も向上し、組織的にも安定化する。たとえば、ステンレス鋼ではCr又はCr、Niを含ませることにより耐食性を改善しており、Cr含有量は通常11質量％以上に調整されている。ところが、改質触媒充填空間は、炭化水素系ガスの改質反応によって生成したCO、H<sub>2</sub>の外に、改質用ガスとして添加した水蒸気を含んでいる。しかも、炭化水素系ガスの改質反応を促進させるため、燃焼ガスによって通常600℃以上の高温に加熱されている。更には、水素を連続的に必要としない用途では改質器が頻繁に起動・停止されることから、改質触媒が充填されている内部空間は昇温・降温のヒートサイクルが繰り返される部分でもある。

【0004】 長期間にわたって燃料改質器を安定稼働させる上では、このような水蒸気腐食に曝される高温雰囲気にも耐え、しかも昇温・降温で蓄積されやすい熱疲労に対しても強い抵抗力をもった材料で改質器を作製することが要求される。たとえば、通常の耐熱鋼で作製された改質器では、腐食に起因する性能低下があり、燃料改質器の寿命低下の原因になっている。改質触媒の改良によって炭化水素系ガスの改質反応温度を低下させることも検討されているが、依然として高温腐食雰囲気であることに変わりない。

【0005】 耐熱用途に使用するステンレス鋼に関しては、JIS規格でSUS300番台のSUS302をベースに改良が施されており、Cr含有量が15質量％以上に通常設定されている。たとえば、SUS310Sは、25質量％程度のCrを含んでいる。Cr含有量の増加に応じて耐酸化性が向上するものの、700～800℃付近で異常硬化が発生し、脆化する傾向がある。この脆化現象（σ脆化）は、FeCrを主体とする金属間化合物の析出に起因するものであり、Cr含有量が多くなるほど発生しやすくなる。

【0006】 また、炭化水素系ガス、一酸化炭素、二酸化炭素等を含む高温雰囲気では、雰囲気中から鋼中に炭素が侵入する浸炭現象がある。浸炭が進行すると、侵入Cが鋼中のCrと結合し、結晶粒界でクロム炭化物が生成する。クロム炭化物の生成に伴って母材のCr濃度が

低下し、鋼材表面に緻密なクロム酸化物系の皮膜が生成しがたくなり、耐酸化性が低下する。結晶粒界に析出したクロム炭化物は、粒界割れの原因にもなる。したがって、耐 $\sigma$ 脆化性及び耐浸炭性の両立には、Cr含有量を規制しながら耐酸化性を確保し、且つ浸炭の抑制が必要となる。燃料改質器の内部構造材には、このような観点から合金設計された鋼材が要求される。

【0007】ところで、燃料改質器は、たとえば燃料電池に水素リッチなガスを供給するためにも使用されている。燃料電池システムの高出力化に対応して改質器も大型化しており、耐 $\sigma$ 脆化性及び耐浸炭性を両立させるために厚肉材料を反応器構造材に使用する傾向にある。しかし、厚肉材料の使用は、材料コストの面で不利であるばかりでなく、反応器の重量を増加させることにもなる。小型の改質器では、Cr：20質量%以上、Ni：18質量%以上を含むSUS310S等の耐熱合金、Incoloy 800等の超合金が使用されているが、非常に高価である。しかも、Incoloy 800製の反応管を用いた改質器であっても、100サイクル800時間の改質試験後に触媒層付近で浸炭現象が検出され、改質器材料としての要求特性を十分に備えていない。

【0008】一方、C：0.1質量%以下、Cr：17～23質量%、Ni：8～29質量%、Nb：0.1～0.4質量%、Ti及び/又はZr：0.05～0.3質量%、N：0.02～0.05質量%、B：0.003～0.01質量%を含む燃料改質器用鋼が提案されている（特開平5-339679号公報）。提案された燃料改質器用鋼は、クリーブ破断強度、耐酸化性に優れ、有害な $\sigma$ 相の生成も極めて少ない。しかし、浸炭に関する改善はないため、浸炭の進行に伴い母材のCr濃度低下が生じると、緻密なCr系酸化皮膜が鋼材表面に生成しがたくなり、粒界腐食を引き起こす虞が高くなる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、耐 $\sigma$ 脆化性、耐浸炭性両立のために肉厚材料で改質器を構成する必要なく、優れた耐 $\sigma$ 脆化性、耐浸炭性、耐疲労特性を備え、軽量、安価で信頼性が高く長寿命の燃料改質器を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、その目的を達成するため、炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質する燃料改質器において、燃料改質器が曝される雰囲気に対応して材料選択している。原燃料ガス、改質ガスが接触する改質器構成材料の少なくとも一部には、C：0.02～0.10質量%、Si：1.5～2.5質量%、Mn：2.0質量%以下、P：0.04質量%以下、S：0.02質量%以下、Ni：7～12質量%、Cr：15～25質量%、Y及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量%、N：0.

02～0.20質量%、残部が実質的にFeの組成をもつオーステナイト系ステンレス鋼が使用される。このオーステナイト系ステンレス鋼は、更にNb：0.05～0.5質量%、Ti：0.05～0.5質量%、Mo：0.1～4.0質量%、Cu：0.1～4.0質量%、Al：0.01～2.5質量%、Ca：0.001～0.1質量%の1種又は2種以上を含むことができる。

【0011】燃焼ガス、燃焼排ガスと接触する改質器構成材料の少なくとも一部には、C：0.02質量%以下、Si：2.5質量%以下、Mn：2.0質量%以下、P：0.04質量%以下、S：0.02質量%以下、Ni：0.6質量%以下、Cr：15～25質量%、N：0.02質量%以下、Al：2.5～4.0質量%を含み、残部が実質的にFeの組成をもつフェライト系ステンレス鋼が使用される。このフェライト系ステンレス鋼は、更にY及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量%、Nb：0.05～0.5質量%、Ti：0.05～0.5質量%、Mo：0.1～4.0質量%、Cu：0.1～4.0質量%の1種又は2種以上を含むことができる。

【0012】

【実施の形態】燃料改質器には、図1、2に示すように種々のタイプが知られている。図1の燃料改質器10は、外筒11a、内筒11b、内筒上板11c、外筒上板11dからなる改質管11の内部に触媒管12を装着している。外筒上板11dには、原燃料入口11e、改質ガス出口11fが開口されている。アルミナに担持したNi、Ru等の改質触媒cは、改質管11の内筒11bと触媒管12との間に充填される。改質管11の内側中空部に燃焼ガス管13が挿入され、燃焼ガス管13の下部にバーナ14が配置されている。バーナ燃料B、空気Aをバーナ14に導入してバーナ燃料Bを燃焼させる。燃焼ガスは、燃焼ガス管13を経て燃焼ガス流路15に導かれ、改質触媒cを加熱した後、燃焼排ガス管16を経て燃焼排ガス出口17から燃焼排ガスWとして排出される。

【0013】メタン等の炭化水素系燃料（原燃料R）

は、水蒸気と共に原燃料入口11eから燃料改質器10の内部に導入され、加熱されている改質触媒cとの接触により改質される。生成した改質ガスFは、改質管11の外筒11aと触媒管12の間にある改質ガス流路18を経て改質ガス出口11fから取り出される。燃料改質器10は、改質触媒cの出口温度が約700℃となる高温雰囲気中で運転される。スチーム/炭素のモル比が2.5程度の原燃料Rを改質すると、水素約75%、一酸化炭素約10%、二酸化炭素約10%の改質ガスFが得られる。燃料改質器10を構成する部材のうち、原燃料R、改質ガスFと接触する改質管11の少なくとも一部が本発明で規定したオーステナイト系ステンレス鋼で作製され、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接触する燃焼ガス管

13、燃焼排ガス管16の少なくとも一部が本発明で規定するフェライト系ステンレス鋼で作製されている。

【0014】図2の燃料改質器20は、改質触媒の加熱に使用した燃焼ガスを改質管内筒上部から排出するタイプであり、原燃料入口21e、改質ガス出口21fをもつ改質管21の内筒21bを燃焼ガス管に兼用している。改質管21の外筒21aと内筒21bとの間に改質触媒cが充填され、改質管21の内側下部にバーナ24が配置されている。バーナ燃料B、空気Aをバーナ24に導入してバーナ燃料Bを燃焼させ、燃焼ガスを燃焼ガス流路25に導いて改質触媒cを加熱した後、内筒21bの上部から燃焼排ガスWとして排出する。原燃料Rは、水蒸気と共に原燃料入口21eから燃料改質器20の内部に導入され、加熱された改質触媒cとの接触によって改質される。この燃料改質器20では、改質触媒cの出口温度がおよそ700℃となる高温雰囲気中で運転される。

【0015】燃料改質器20の構成部材のうち、原燃料R、改質ガスFと接触する改質管21の少なくとも一部が本発明で規定したオーステナイト系ステンレス鋼で作製され、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接触する燃焼ガス管23の少なくとも一部が本発明で規定するフェライト系ステンレス鋼で作製されている。燃料改質器が曝される雰囲気は、最高800℃の高温雰囲気中で水蒸気を含んでいる。しかも、バーナにより加熱される面では若干の酸素を含む水蒸気酸化雰囲気、改質触媒が充填されている面では酸素を含まない水蒸気酸化雰囲気と、両面が曝される雰囲気が相互に異なる。また、起動及び停止の繰返しに伴って加熱・冷却が繰り返される。このような雰囲気下でステンレス鋼製改質器を長時間使用すると、水蒸気酸化、 $\sigma$ 脆化、熱疲労変形、浸炭等が生じやすい。その結果、改質器の形状が崩れ、触媒充填容器としての機能を果たさなくなる。

【0016】本発明者等は、改質器が曝される環境における水蒸気酸化、 $\sigma$ 脆化、熱疲労変形、浸炭等の挙動を調査・研究した結果、原燃料R、改質ガスFに接触する構造材の少なくとも一部に所定組成のオーステナイト系ステンレス鋼を、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接触する構造材の少なくとも一部に所定組成のフェライト系ステンレス鋼を使用するとき、薄い構造材を使用した場合であっても耐 $\sigma$ 脆化性、耐浸炭性、耐水蒸気酸化に優れ、耐久性の良好な燃料改質器となることを見出した。

【0017】原燃料R、改質ガスFに曝される構造部材に使用されるオーステナイト系ステンレス鋼は、C：0.02～0.10質量%、Si：1.5～2.5質量%、Mn：2.0質量%以下、P：0.04質量%以下、S：0.02質量%以下、Ni：7～12質量%、Cr：15～25質量%、Y及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量%、N：0.02～0.20質量%、残部が実質的にFeの組成をも

っている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、更にNb：0.05～0.5質量%、Ti：0.05～0.5質量%、Mo：0.1～4.0質量%、Cu：0.1～4.0質量%、Al：0.01～2.5質量%、Ca：0.001～0.1質量%の1種又は2種以上を含ませても良い。

【0018】次いで、オーステナイト系ステンレス鋼に含まれる合金成分及び含有量を説明する。

C：0.02～0.10質量%

高温強度の向上に有効な合金成分であり、0.02質量%以上で強度向上効果が顕著になる。しかし、0.10質量%を超える過剰量のCが含まれると、炭化物の析出に起因する脆化や溶接施工時のビード割れ等が生じやすくなる。好ましいC含有量の範囲は、0.04～0.08質量%である。

Si：1.5～2.5質量%

水素発生器の要求特性を得る上で必要な合金成分であり、1.5質量%以上のSi添加で水蒸気酸化雰囲気における耐スケール剥離性及び浸炭雰囲気中における耐浸炭性が大幅に改善される。また、Nとの複合添加で高温強度を上昇させる作用を呈する。しかし、2.5質量%を超える過剰量のSiを添加すると、 $\sigma$ 脆化が促進され、溶接性及び熱間加工性にも悪影響が現れる。好ましいSi含有量の範囲は、1.5～2.0質量%である。

【0019】Mn：2.0質量%以下

$\delta$ フェライト量や加工誘起マルテンサイト量を考慮した成分バランスから、高価なNiの節減を可能にする合金成分である。しかし、2.0質量%を超える過剰量のMnを添加すると、耐高温酸化性が低下する傾向がみられる。好ましいMn含有量の範囲は、0.5～1.5質量%である。

P：0.04質量%以下

高温強度を上昇させる反面、耐食性や耐高温酸化性を低下させる成分である。また、オーステナイト単相組織の場合、粒界に偏析して熱間加工性を低下させる。このようなことから、P含有量は低いほど好ましく、P含有量の上限を0.04質量%に設定した。

S：0.02質量%以下

Pと同様に熱間加工性に悪影響を及ぼす成分であり、過剰にSが含まれると耐食性及び耐高温酸化性も低下する。そのため、S含有量の上限を0.02質量%に設定した。

【0020】Ni：7～12質量%

オーステナイト系ステンレス鋼に含まれる基本成分であり、7質量%未満では $\delta$ フェライト相が多量に生成しやすくなり、耐高温酸化性及び熱間加工性が低下する。逆に12質量%を超えるNi含有量ではオーステナイト単相となりやすく、Siが含まれる本成分系では熱間加工性や溶接性が低下する。他方、耐浸炭性に関しては、一般には多いNi含有量ほど向上するが、700～900

°Cの温度域では却って耐浸炭性低下傾向が示される。また、Niの過剰添加は、鋼材コストの面からも好ましくない。好ましいNi含有量の範囲は、10～12質量%である。

Cr:15～25質量%

ステンレス鋼に不可欠な合金成分であり、十分な耐高温酸化性及び耐食性を確保するために15質量%以上のCrが必要である。しかし、25質量%を超える過剰量のCr含有は、耐浸炭性が向上するものの、 $\sigma$ 脆化が生じやすくなり熱間加工性を低下させる。好ましいCr含有量の範囲は、18～22質量%である。

【0021】Y及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量%

水蒸気酸化雰囲気中での耐スケール剥離性を向上させる合金成分であり、鋼中のSを固定して熱間加工性の改善にも有効に寄与する。微量添加であっても耐スケール剥離性の改善はみられるが、耐スケール剥離性の改善効果はY及びREMの1種又は2種以上を0.001質量%添加することによって顕著になる。耐スケール剥離性改善効果は合計0.1質量%の添加で飽和し、0.1質量%を超える過剰添加は却って熱間加工性に悪影響を及ぼす。REMは、工業的にはY合金、La合金、Ce合金、ミッシュメタル（La、Ce、Nd等を含む）として添加されることが多いが、周期律表でIIIA族に属する元素であればよい。Y及びREMの好ましい含有量は、0.02～0.1質量%の範囲である。

【0022】N:0.02～0.20質量%

オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度を上昇させる上で重要な合金成分であり、0.02質量%以上のN含有量で高温強度上昇効果が顕著になる。しかし、0.20質量%を超える過剰量のNが含まれると、加工性に悪影響が現れる。好ましいN含有量の範囲は、0.05～0.15質量%である。

Nb:0.05～0.5質量%

必要に応じて添加される合金成分であり、Cを固定して鋼の耐粒界腐食性を向上させる作用を呈する。また、Siを含む本成分系では、Nとの複合添加によって高温強度を上昇させることにも働く。このような作用は、0.05質量%のNb添加で顕著に現れる。しかし、0.5質量%を超える過剰量のNbを添加すると、高温強化元素のNと結合し、高温強度に有害な析出物となる。Nbの過剰添加は、 $\sigma$ 相の生成を促進させる原因にもなる。

【0023】Ti:0.05～0.5質量%

必要に応じて添加される合金成分であり、Cを固定して耐粒界腐食性を向上させると共に、高温強度の改善にも有効に作用する。しかし、Tiの過剰添加は、熱間加工性及び鋼板の表面性状を劣化させる原因となる。そこで、Tiを添加する場合、0.05～0.50質量%の範囲にTi含有量を定める。

Mo:0.1～4.0質量%、Cu:0.1～4.0質量%

必要に応じて添加される合金成分であり、共に高温強度及び耐食性を改善する作用を呈する。しかし、Mo及びCuの過剰添加は、鋼材コストを上昇させるばかりでなく、鋼の熱間加工性及び靱性を低下させる原因となる。そこで、Mo及びCuを添加する場合、それぞれ0.1～4.0質量%の範囲にMo及びCuの含有量を定める。

【0024】Al:0.01～2.5質量%

必要に応じて添加される合金成分であり、耐高温酸化性の改善に有効な成分である反面、過剰添加は鋼の熱間加工性及び耐 $\sigma$ 脆化性に悪影響を及ぼす。そこで、Alを添加する場合、0.01～2.5質量%の範囲にAl含有量を定める。

Ca:0.001～0.1質量%

必要に応じて添加される合金成分であり、REMと同様に耐高温酸化性を改善する作用を呈する。しかし、過剰添加は熱間加工性に悪影響を及ぼすため、Caを添加する場合には0.001～0.1質量%の範囲にCa含有量を定める。

【0025】オーステナイト系ステンレス鋼に含まれる他の成分は、本発明では特に規定されるものではないが、一般的な不純物元素であるO、Sn、Pb等は可能な限り低減することが好ましい。より好ましくは、Oの上限を0.02質量%、Sn及びPbの上限を0.1質量%に設定するが、これら成分の上限を更に厳密に規制することによって熱間加工性や溶接性が一段と高いレベルに維持される。また、熱間加工性や靱性の改善に有効な元素として知られているMg、B、Co等の成分に関しては、本発明では特に規定されるものではなく、必要に応じて適宜添加することも可能である。

【0026】燃焼ガス、燃焼排ガスWに曝される構造部材の少なくとも一部には、C:0.02質量%以下、Si:2.5質量%以下、Mn:2.0質量%以下、P:0.04質量%以下、S:0.02質量%以下、Ni:0.6質量%以下、Cr:15～25質量%、N:0.02質量%以下、Al:2.5～4.0質量%を含み、残部が実質的にFeの組成をもつフェライト系ステンレス鋼が使用される。このフェライト系ステンレス鋼は、更にY及びREM（希土類金属）の1種又は2種以上：合計で0.001～0.1質量%、Nb:0.05～0.5質量%、Ti:0.05～0.5質量%、Mo:0.1～4.0質量%、Cu:0.1～4.0質量%の1種又は2種以上を含むことができる。

【0027】以下、フェライト系ステンレス鋼に含まれる各合金成分及び含有量を説明する。

C、N:0.02質量%以下

高温強度の向上に有効な合金成分であるが、多量に含まれるとフェライト相が不安定になり、耐高温酸化性が低下する。C、Nは、鋼材の加工性や溶接性にも悪影響を及ぼす。そのため、C、Nの含有量は低いほど好まし

く、それぞれの上限を共に0.02質量%に設定した。

Si: 2.5質量%以下

耐高温酸化性及び耐浸炭性を改善する合金成分であるが、多量に添加すると鋼材の加工性、溶接性が劣化し、低温靱性も低下する。そのため、Si含有量の上限を2.5質量% (好ましくは1.0質量%) に設定した。

【0028】Mn: 2.0質量%以下

必要に応じて積極添加される合金成分であり、耐スケール剥離性を改善する作用を呈する。しかし、過剰量のMnを添加すると、フェライト相が不安定になって耐高温酸化性が劣化すると共に、鋼材の溶接性が低下する。そのため、Mnを添加する場合には、Mn含有量の上限を2.0質量% (好ましくは1.0質量%) に設定する。

P: 0.04質量%以下

高温強度の向上に有効な反面、耐食性、耐高温酸化性に悪影響を及ぼす。この点、P含有量は低いほど好ましいので上限を0.04質量%に設定した。

【0029】S: 0.02質量%以下

Pと同様に過剰量のSが含まれると、耐食性、耐高温酸化性が劣化する。この点、S含有量は低いほど好ましいので上限を0.02質量%に設定した。

Ni: 0.6質量%以下

低温靱性の改善に有効な合金成分であるが、過剰量のNi添加はフェライト相を不安定化し、耐高温酸化性を劣化させる。また、原料費が高価なため、鋼材コストを上昇させる原因にもなる。そこで、Ni含有量の上限を0.6質量%に設定した。

Cr: 15~25質量%

ステンレス鋼に必須の合金成分であり、十分な耐高温酸化性を確保するために15質量%以上のCrが必要である。しかし、25質量%を超える過剰量のCrを添加すると、 $\sigma$ 脆化や475脆化が生じやすくなると共に、鋼材の加工性、低温靱性も劣化する。Cr含有量は、好ましくは16~20質量%の範囲で選定される。

【0030】Al: 2.5~4.0質量%

水素発生器の要求特性を得る上で必要な合金成分であり、2.5質量%以上のAl添加で水蒸気酸化雰囲気における耐スケール剥離性及び浸炭雰囲気における耐浸炭性が大幅に改善される。しかし、4.0質量%を超える過剰

量のAlを添加すると、 $\sigma$ 脆化や475脆化が促進され、溶接性、加工性にも悪影響が現れる。Al含有量は、好ましくは2.7~3.5質量%の範囲で選定される。Y, REM (希土類元素) の1種又は2種以上: 合計で0.001~0.1質量%必要に応じて添加される合金成分であり、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と同様に水蒸気酸化雰囲気における耐スケール剥離性を改善する作用を呈し、0.001質量%以上で添加効果が現れる。しかし、過剰添加は熱間加工性に悪影響を及ぼすので、Y, REM等を添加する場合には合計含有量の上限を0.1質量%に設定する。

【0031】Nb: 0.05~0.5質量%、Ti: 0.05~0.5質量%

Mo: 0.1~4.0質量%、Cu: 0.1~4.0質量%  
何れも必要に応じて添加される合金成分であり、Nb, TiがCを固定して耐粒界腐食性、高温強度を改善すること、Mo, Cuが高温強度、耐食性の改善に有効なことはオーステナイト系ステンレス鋼の場合と同様である。これら合金成分の添加効果は、Nb: 0.05質量%以上、Ti: 0.05質量%以上、Mo: 0.1質量%以上、Cu: 0.1質量%以上で現れるが、各成分の上限値を超えて添加しても増量に見合った効果は得られない。

【0032】フェライト系ステンレス鋼に含まれる他の成分は、本発明では特に規定されるものではないが、一般的な不純物元素であるO, Sn, Pb等は可能な限り低減することが好ましい。より好ましくは、Oの上限を0.02質量%、Sn及びPbの上限を0.1質量%に設定するが、これら成分の上限を更に厳密に規制することによって熱間加工性や溶接性が一段と高いレベルに維持される。また、熱間加工性や靱性の改善に有効な元素として知られているMg, B, Co等の成分に関しては、本発明では特に規定されるものではなく、必要に応じて適宜添加することも可能である。

【0033】

【実施例1】表1の組成をもつオーステナイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼を燃料改質器の各構成部材に使用し、以下に掲げる燃料改質器を構築した。

【0034】

表1：燃料改質器構成部材に使用したステンレス鋼及び溶接材料

鋼種	No.	合金成分及び含有量(質量%)										
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Y, REM	N	Al	その他
オーステナイト系	1	0.06	1.7	1.0	0.03	0.001	10.9	19.8	0.04	0.14	—	Nb: 0.1
	2	0.07	1.8	1.2	0.04	0.001	11.8	24.3	0.03	0.16	0.1	Nb: 0.1 Ti: 0.3
	3	0.06	1.8	0.2	0.01	0.001	7.3	15.4	0.04	0.09	—	Mo: 2.1 Cu: 3.2
フェライト系	4	0.01	1.5	0.5	0.02	0.005	0.1	15.5	—	0.01	2.9	—
	5	0.01	0.3	0.4	0.02	0.007	0.1	18.9	—	0.01	2.8	Ti: 0.2
	6	0.01	0.3	0.6	0.01	0.002	0.1	18.1	0.04	0.01	3.9	Nb: 0.2
耐熱鋼	7	0.05	0.3	0.9	0.02	0.001	31.5	20.5	—	0.03	0.4	Ti: 0.4 Cu: 0.4
	8	0.05	0.9	1.5	0.02	0.002	19.5	24.9	—	0.02	—	—

【0035】〔燃料改質器A〕図1のタイプの燃料改質器10であって、改質管11を構成する外筒11a、内筒11b、内筒上板11c、外筒上板11d、原燃料入口11e、改質ガス出口11f及び触媒管12を鋼種1～3のオーステナイト系ステンレス鋼で、燃焼ガス管13、燃焼排ガス管16を鋼種4～6のフェライト系ステンレス鋼で作製し、TIG溶接で燃料改質器Aに組み立てた。各部位に使用したステンレス鋼の種類を表2に示す。スチーム/炭素のモル比：約2.5、運転温度(改質触媒cの出口温度)：約700℃で燃料改質器Aを連続運転してメタンを改質した。長期にわたる連続運転後に、エリアI(内筒11b、内筒上板11c)、エリアII(触媒管12)、エリアIII(外筒11a、外筒上板11d、原燃料入口11e、改質ガス出口11f)、エリアIV(燃焼ガス管13、燃焼排ガス管16)ごとに腐食の程度、強度を調査した。

【0036】〔燃料改質器B〕改質管11を構成する外筒11a、外筒上板11d、原燃料入口11e及び改質ガス出口11fを鋼種7の耐熱鋼で構成した以外は、燃料改質器Aと同様にして燃料改質器Bを構築した。同じ条件下で燃料改質器Bを連続運転した後、各エリアI～IVごとに腐食の程度、強度を調査した。

〔燃料改質器C〕燃焼排ガス管16を鋼種8の耐熱鋼で構成した以外は、燃料改質器Aと同様にして燃料改質器Cを構築した。同じ条件下で燃料改質器Cを連続運転した後、各エリアI～IVごとに腐食の程度、強度を調査した。

【0037】〔燃料改質器D〕図2のタイプの燃料改質器20であって、改質管21を構成する外筒21a、内

筒21b、原燃料入口21e、改質ガス出口21fを鋼種1～3のオーステナイト系ステンレス鋼で、燃焼ガス管23の一部を鋼種4～6のフェライト系ステンレス鋼で作製し、TIG溶接で燃料改質器Dに組み立てた。各部位に使用したステンレス鋼の種類を表2に示す。スチーム/炭素のモル比：約2.5、運転温度(改質触媒cの出口温度)：約700℃で燃料改質器Dを連続運転してメタンを改質した。長期にわたる連続運転後、エリアI(外筒21a、内筒21b)、エリアIII(原燃料入口21e、改質ガス出口21f)、エリアIV(燃焼ガス管23)ごとに腐食の程度、強度を調査した。

【0038】〔燃料改質器E〕改質管21を構成する外筒21a、原燃料入口21e、改質ガス出口21fに鋼種7の耐熱鋼を使用する以外は、燃料改質器Dと同様にして燃料改質器Eを構築した。同じ条件下で燃料改質器Eを連続運転した後、各エリアI、III、IVごとに腐食の程度、強度を調査した。

【0039】〔燃料改質器F〕改質管11を構成する外筒11a、内筒11b、内筒上板11c、外筒上板11d、原燃料入口11e、改質ガス出口11f及び触媒管12を鋼種7の耐熱鋼で、燃焼ガス管13、燃焼排ガス管16を鋼種8の耐熱鋼で作製した燃料改質器Fを、燃料改質器Aと同じ条件下で連続運転した後、各エリアI～IVごとに腐食の程度、強度を調査した。

〔燃料改質器G〕改質管21を構成する外筒21a、内筒21b、原燃料入口21e、改質ガス出口21fを鋼種8の耐熱鋼で、燃焼ガス管23の一部を鋼種7の耐熱鋼で作製した燃料改質器Gを、燃料改質器Aと同じ条件下で連続運転した後、各エリアI～IVごとに腐食の程



度、強度を調査した。

\* \* [0040]

表2：燃料改質器の各部位に使用した鋼種

燃料改質器 のタイプ	エリアⅠ		エリアⅡ	エリアⅢ				エリアⅣ	
	内筒 11b, 21b	内筒上板 11c	触媒管 12	外筒 11a, 21a	外筒上板 11d	原燃料入口 11e, 21e	改質ガス出口 11f, 21f	燃焼ガス管 13, 23	燃焼排ガス管 16
A-1	1	1	1	1	1	1	1	4	4
A-2	2	2	2	1	1	1	1	5	4
A-3	3	3	3	1	1	1	1	6	4
B	1	1	1	7	7	7	7	4	4
C	1	1	1	1	1	1	1	4	8
D-1	1	-	-	1	-	1	1	4	-
D-2	2	-	-	1	-	1	1	5	-
D-3	3	-	-	1	-	1	1	6	-
E	1	-	-	7	-	7	7	4	-
F	7	7	7	7	7	7	7	8	8
G	8	-	-	8	-	8	8	7	7

【0041】耐久試験後に燃料改質器を解体し、表面肌  
が最も粗くなった個所を損傷の大きな部分とし、変形の  
大きな部分及び溶接部を合わせて切り出し断面観察し  
た。断面観察の結果、厚さ100 $\mu$ m以上の水蒸気酸化  
又は浸炭が検出されたものを「損傷大」、10体積%以  
上の $\sigma$ 相が検出されたものを「強度低下」、これらの損  
傷が発生していなかったものを「良好」と定義し、耐久  
試験後の材質の健全性の指標とした。表3の調査結果に  
みられるように、原燃料R、改質ガスFに接する部位を  
鋼種1～3のオーステナイト系ステンレス鋼で、燃焼ガ  
ス、燃焼排ガスWに接する部位を鋼種4～6のフェライ  
ト系ステンレス鋼で作製した燃料改質器A、Dは、エリ  
アI～IV何れの酸化状態も軽微であり、浸炭や $\sigma$ 脆化が  
検出されず非常に良好な状態を維持していた。

【0042】原燃料R、改質ガスFに接する部位のう

ち、損傷が大きいと想定される部位を鋼種1のオーステ  
ナイト系ステンレス鋼で、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接  
する部位を鋼種4のフェライト系ステンレス鋼で作製し  
た燃料改質器B、Eは、何れのエリアI～IVでも酸化状  
態が軽微であり、浸炭や $\sigma$ 脆化も検出されなかった。原  
燃料R、改質ガスFに接する部位を鋼種1のオーステナ  
イト系ステンレス鋼で、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接す  
る部位のうち損傷が大きいと想定される部位（燃焼ガス  
管13、23）を鋼種4のフェライト系ステンレス鋼で  
作製した燃料改質器Cは、何れのエリアI～IVでも酸化  
状態が軽微であり、浸炭や $\sigma$ 脆化も検出されなかった。

【0043】これに対し、原燃料R、改質ガスFに接す  
る部位を鋼種7の耐熱鋼で、燃焼ガス、燃焼排ガスWに  
接する部位を鋼種8の耐熱鋼で作製した燃料改質器F  
は、当初損傷が大きいと予想されたエリアIで $\sigma$ 相生成

に起因した脆化及び熱応力による変形、エリアIIで浸炭に起因する損傷、エリアIVで水蒸気酸化に起因する損傷がそれぞれ発生した。原燃料R、改質ガスFに接する部位を鋼種8の耐熱鋼で、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接する部位を鋼種7の耐熱鋼で作製した燃料改質器Gも同様に、エリアIで熱応力による変形、エリアIVで水蒸気酸化に起因した損傷及び熱応力による変形がそれぞれ発生した。この対比から明らかなように、原燃料R、改質ガ\*

\* スFに接する部位の全部又は大きな損傷が想定される一部に本発明で規定したオーステナイト系ステンレス鋼を、燃焼ガス、燃焼排ガスWに接する部位の全部又は大きな損傷が想定される一部に本発明で規定したフェライト系ステンレス鋼をそれぞれ使用するとき、信頼性が高く長寿命の燃料改質器となることが確認された。  
【0044】

表3：燃料改質器の各エリアにおける腐食損傷状況

燃料改質器 のタイプ	エリアI	エリアII	エリアIII	エリアIV
A-1	○	○	○	○
A-2	○	○	○	○
A-3	○	○	○	○
B	○	○	○	○
C	○	○	○	○
D-1	○	—	○	○
D-2	○	—	○	○
D-3	○	—	○	○
E	○	—	○	○
F	脆化 強度低下	損傷	○	損傷
G	強度低下	—	○	損傷 強度低下

【0045】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の燃料改質器は、水蒸気腐食雰囲気に曝される改質器として耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を使用しているため、長期間にわたって安定稼動される燃料改質器となる。また、遮熱板に耐高温酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼を使用するとき、燃焼ガスが安定供給されるため安定条件下で炭化水素系ガスがCO及びH<sub>2</sub>に熱分解され、高効率で水素を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 燃料改質器の構造を示す概略図

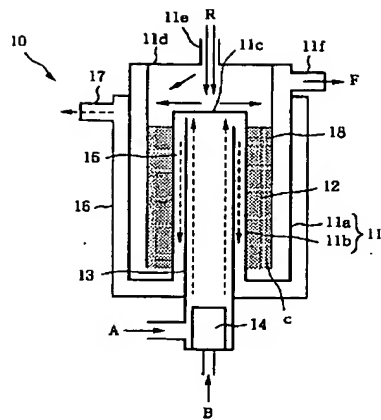
【図2】 他の燃料改質器の構造を示す概略図

30 【符号の説明】

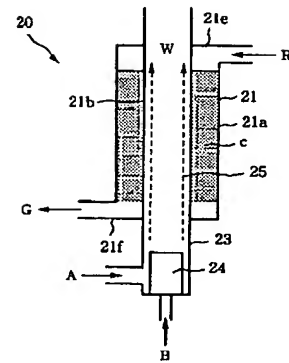
10、20：燃料改質器 11、21：改質管 1  
1a、21a：外筒  
11b、21b：内筒 内筒上板11c： 外筒上  
板11d： 11e、21e：原燃料入口 11  
f、21f：改質ガス出口 触媒管12： 13、  
23：燃焼ガス管 14、24：バーナ 15、2  
5：燃焼ガス流路  
16：燃焼排ガス管 17：燃焼排ガス出口 1  
8：改質ガス流路

40 R：原燃料 F：改質ガス B：バーナ燃料  
W：燃焼排ガス A：空気 c：改質触媒

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 堀 芳明  
 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
 銅株式会社ステンレス事業本部内  
 (72)発明者 名越 敏郎  
 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
 銅株式会社ステンレス事業本部内

(72)発明者 門脇 正天  
 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 秋山 幸徳  
 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EB46